

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-273671

(43)Date of publication of application : 18.10.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 07-078838

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD
FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing : 04.04.1995

(72)Inventor : UMEDA KAZUO
TSUCHIYA MITSURU
SAKAI SHIGERU
MANGAHARA TOORU

(54) ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance utilization efficiency of an active material by providing an electrode plate for a nonaqueous electrolyte secondary battery which is composed of a collector having a paint film containing a powder-like active material, a conductive material and a binding agent on a surface and in which this binding agent has electric conductivity having a specific range value.

CONSTITUTION: A discharge curve, for example, at 100 cycle time of a battery of respective cells constituted by using an electrode plate manufactured in examples 1, 2 and 3 and a reference, is shown by setting discharge capacity of the example 1 as 100%. Then, a discharge curve of a battery constituted by using the electrode plate manufactured in the examples 1 to 3 shows a larger value, in which reduction in electric potential becomes small just after discharge, that is, polarization is small and charging capacity is not less than 90% to 70% of the reference, than a charging characteristic of the battery constituted by using the electrode plate manufactured in the reference. That is, the electrode plate is composed of a collector having a paint film containing a powder-like active material, a conductive agent and a binding agent on a surface, and since the binding agent has electric conductivity of 10⁻⁷ to 10²S/cm, utilization efficiency of the active material is enhanced, and a high battery characteristic is obtained.

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-273671

(43)公開日 平成8年(1996)10月18日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62 10/40			H 0 1 M 4/62 10/40	Z Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-78338

(22)出願日 平成7年(1995)4月4日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(71)出願人 000005382

古河電池株式会社
神奈川県横浜市区保土ヶ谷区星川2丁目4番1号

(72)発明者 梅田 和夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

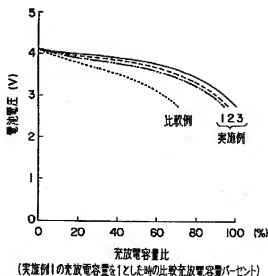
(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液2次電池用電極板

(57)【要約】

【目的】 活物質の利用効率を高めて高い電池特性を得ることができる非水電解液2次電池用電極板を提供すること。

【構成】 表面に粉末状の活物質および導電材ならびに結着剤を含んでなる塗膜が形成された集電体より成り、前記結着剤が $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0^2$ (S/cm)の導電率を有する非水電解液2次電池用電極板。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に粉末状の活物質および導電材ならびに結着剤を含んでなる陰極が形成された集電体より成り、前記結着剤が $10^{-7} \sim 10^{-2}$ (S/cm)の導電率を有することを特徴とする、非水電解液2次電池用電極板。

【請求項2】前記結着剤がポリエーテル化合物またはこの共重合体を含んでなる、請求項1に記載の電極板。

【請求項3】前記結着剤が架橋構造を有する高分子化合物を含んでなる、請求項1または2に記載の電極板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、活物質の利用効率を高めて高い電池特性を得ることができる非水電解液2次電池用電極板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高率放電用の8ミリビデオカメラに代表されるよう電子機器や通信機器の小型、軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として使用される電池にも、小型、軽量化が要求され、高電圧、高エネルギー密度を有する2次電池の製品化が強く要求されつつある。

【0003】この種の電池においては、従来のニッケル-カドミウム電池等に代表されるアルカリ電池に代わって、特にその特性面、すなわち高エネルギー密度で電容量が大きい、保存性能に優れた、使用温度範囲が広い等の理由から、リチウムイオン2次電池に代表される非水電解液2次電池が利用されつつある。

【0004】この非水電解液2次電池の性能に大きく影響を及ぼす電極板に関して、充放電サイクル寿命の延長および高エネルギー密度化を図るため、薄膜大面積化する方法が提案されている。たとえば、特開昭63-10456号、特開平3-285262号の各公報には、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化合物等の正極活物質粉末に、導電材および結着剤（バインダー）を適当な湿潤剤（溶媒）に溶解させたものを加えてペースト状とし、金属箔の集電体に塗布した後乾燥させる電極板の作製方法が開示されている。このような非水電解液2次電池用電極板の作製には、結着剤として、その加工性等のハンドリングの容易さからポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂が一般的に用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような方法で得られた電極板においては、結着剤（バインダー）自体の導電性が乏しくこれが活物質イオンのドープ・脱ドープを阻害する抵抗要因となっていることから、全体として活物質の利用効率が低下し高い電池特性が得られないという課題を有していた。

【0006】

2

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、活物質の利用効率を高めて高い電池特性を得るため、表面に粉末状の活物質および導電材ならびに結着剤を含んでなる陰極が形成された集電体より成り、前記結着剤が $10^{-7} \sim 10^{-2}$ (S/cm)の導電率を有することを特徴とする非水電解液2次電池用電極板を提供するものである。

【0007】結着剤にポリエチレングリコール等のイオン導電性を示すバインダーを用いることにより、イオンが拡散しやすい層が活物質の周りに形成され、電池反応に関与する領域を拡大することができる。すなわちこれは、イオンの移動に際し制約を受けず、つまり異方性が低減されることを意味しており、従来電気抵抗の大きな結着剤で覆われ充放電に関与しにくかった活物質も、本来の全体的な利用率向上につながり、また電池の内部抵抗が小さくなり放電容量も増加する。

【0008】イオン導電性は、導電率が $10^{-7} \sim 10^{-2}$ (S/cm)であることが好ましい。これらの範囲にあれば、結着剤は有機、無機いずれの化合物でもよい。特に、導電率が 10^{-7} (S/cm)未満では、大きな電流密度がかけず、ある特定の限られた有効性しか有さない価値の低い電池しか構築できない。また、電流密度が小さいため、展開面積を大きくする必要があり、その結果、集電体など発電要素以外の体積や重量が大きくなり、エネルギー密度が大きく減少するため好ましくない。ただし、その加工性、塗膜強度の点からはイオン導電性高分子化合物を用いることが好ましい。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリジメチルシロキサン等のポリエーテル化合物、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミンポリビニルピリジン等のアミン系高分子化合物あるいはその第4級化合物、ポリアクリル酸、ポリスルホン酸、ポリビニルリン酸等の化合物およびそれらの塩、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、セルロース系高分子化合物およびこれらのブロック共重合体、グラフト共重合体等が挙げられるが、イオン導電性の点でポリエチレングリコール等を主体とするポリエーテル化合物を用いることが好ましい。

【0009】さらに、合剤塗膜の物理的強度、化学的安定性の向上させる架橋構造を少なくとも一部に有する高分子化合物であることが好ましい。また、架橋構造を有することにより、高分子化合物の導電性作用と相俟って活物質のイオンがさらに拡散し易くなる。この架橋構造高分子化合物を得るには、ポリエチレングリコールを主体とする場合には、その官能基である水酸基を利用し、イソシアネート化合物、クリシジル化合物との反応で熱架橋させる方法や、あらかじめウレタン反応、エポキシ反応を用いてプレポリマーを調整した後熱架橋させる反応や、（メタ）アクリル基、ビニル基、アル基を導入して、電子線、紫外線等の電離放射線を使用して架橋さ

せる方法がある。

【0010】このようにして得られた電極板を用いて2次電池を製作するのに用いる電解液としては、溶質のリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。

【0011】上記有機溶媒には、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が含まれ、例えば、環状エステル類には、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ピロリレンカーボネート、2-メチルγ-ブチロラクトン、アセチルγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が含まれ、鎖状エステル類には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等が含まれ、環状エーテル類には、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、アルキル-1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン等が含まれ、鎖状エーテル類には、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレンジグリコールジアルキルエーテル、ジエチレンジグリコールジアルキルエーテル、トリエチレンジグリコールジアルキルエーテル、テトラエチレンジグリコールジアルキルエーテル等が含まれる。

【0012】また、上記溶質のリチウム塩には、 LiC_2O_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩と、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 等の有機リチウム塩が含まれる。

【0013】

【実施例】本発明は、以下の実施例に基づいてさらに詳しく説明される。なお、これらの実施例は例示に過ぎず、本発明の技術的範囲を制限するものではない。

実施例1

活物質としての平均粒径10μmの LiCoO_2 粉末90重量部、導電材としてのグラファイト粉末5.0重量部、結着剤としてのイオン導電性ポリマーバインダー、ポリエチレングリコール（分子重約20,000）5.0重量部を酢酸エチル20重量部と混合し、ホモジナイザーにより8,000rpmで10分間攪拌してスラリー状の正極活物質合剤を得た。

【0014】次いで、この正極活物質合剤をスロットダイコーターを用いて厚さ20μmのアルミ箔からなる集電体の片面に塗布した後、100℃のオーブン中で乾燥して溶媒を除去し、集電体上に厚さ80μmの活物質合剤塗膜を形成した。

【0015】さらに、この活物質合剤塗膜を形成した各集電体の塗膜面をローラプレス機によって圧縮処理して活物質塗膜の均一化を行うことにより、目的とする非水電解液2次電池用電極板を得た。

【0016】得られた電極板を80℃の真空オーブン中で48時間エージングし水分を除去した。

実施例2

活物質としての平均粒径10μmの LiCoO_2 粉末90重量部、導電材としてのグラファイト粉末5.0重量部、結着剤としてのイオン導電性ポリマーバインダー、ポリエチレングリコール5.0重量部、ポリイソシアネート化合物（コロネートL、日本ポリウレタン工業（株）製）0.5重量部を酢酸エチル20重量部と混合し、ホモジナイザーにより8,000rpmで10分間攪拌してスラリー状の正極活物質合剤を得た。

【0017】次いで、この正極活物質合剤をスロットダイコーターを用いて厚さ20μmのアルミ箔からなる集電体の片面に塗布した後、100℃のオーブン中で乾燥して溶媒を除去し、集電体上に厚さ80μmの活物質合剤塗膜を形成した。

【0018】さらに、この活物質合剤塗膜を形成した各集電体の塗膜面をローラプレス機によって圧縮処理して活物質塗膜の均一化を行うことにより、目的とする非水電解液2次電池用電極板を得た。

【0019】得られた電極板を80℃の真空オーブン中で48時間エージングし水分を除去した。

実施例3

反応容器において、触媒としてジ-n-ブチルチンジラウレート1,000ppmの存在下、分子量約5,000のポリエチレンジグリコール5.0g、2-4-トールエンジイソシアネート3.5gおよびメチルエチルケトン12.5gを、40℃で6時間攪拌しながら反応させた。その後、2-ヒドロキシエチルアクリレート2.6gとメチルエチルケトン1.6gを滴下し、さらに60℃で4時間反応させて、ポリエチレン系ウレタンアクリレートを得た。

【0020】このポリエチレン系ウレタンアクリレート5.0重量部を結着剤として、活物質としての平均粒径10μmの LiCoO_2 粉末90重量部、導電材としてのグラファイト粉末5.0重量部、酢酸エチル20重量部と混合し、ホモジナイザーにより8,000rpmで10分間攪拌してスラリー状の正極活物質合剤を得た。

【0021】次いで、この正極活物質合剤をスロットダイコーターを用いて厚さ20μmのアルミ箔からなる集電体の片面に塗布した後、100℃のオーブン中で乾燥

5

して溶媒を除去し、集電体上に厚さ80 μ mの活物質合剤塗膜を形成した。

【0022】次いで、電子線照射装置(EBC-200-AA2、日新ハイボルト社(株)製)を用い200kV、5Mradの電子線を集電体の両面から照射して上記塗膜を硬化させた。

【0023】さらに、この活物質合剤塗膜を形成した各集電体の塗膜面をローラプレス機によって圧縮処理して活物質塗膜の均一化を行うことにより、目的とする非水電解液2次電池用電極板を得た。

【0024】得られた電極板を80℃の真空オーブン中で48時間エージングし水分を除去した。

比較例

平均粒径10 μ mのLiCoO₂粉末90重量部、グラファイト粉末5重量部、ポリフ化ビニリデン等のフッ素樹脂5重量部をN-メチルピロリドン20重量部と混合し、ホモジナイザーにより8,000rpmで10分間攪拌してスラリー状の正極活物質合剤を得た。以後、実施例1と同様の方法で電極板を作製した。

(2次電池の作製) 上記実施例および比較例で得られた電極板を正極とし、これを負極板と組み合わせて非水電解液2次電池を構成した。

【0025】負極板の作製方法は以下の通りである。黒鉛粉末90重量部、スチレン-ブタジエンゴム系樹脂10重量部およびトルエン30重量部を混合し、ホモジナイザーにより8,000rpmで10分間攪拌してスラリー状の負極活物質合剤を得た。次いで、この負極活物質合剤をスロットダイコーターを用いて厚さ10 μ mの銅箔からなる集電体の両面に塗布した後、100℃のオーブン中で乾燥して溶媒を除去し、集電体上に厚さ90 μ mの活物質合剤塗膜を形成した。次いで、この集電体を120℃、72時間のエージング処理に付した。さらに、この活物質合剤塗膜を形成した各集電体の塗膜面をローラプレス機によって圧縮処理して活物質塗膜の均一化を行うことにより、目的とする非水電解液2次電池用電極板を得た。得られた電極板を80℃の真空オーブン中で48時間エージングし水分を除去した。

【0026】実施例1〜3および比較例で作製した正負極板間に、正負極板よりも幅広い3次元多孔構造(海綿状)を有するポリオレフィン系(ポリプロピレン、ポリエチレンまたはこれらの共重合体)の微多孔性フィルムから成るセパレータを介在させ、渦巻状に捲回して電極板を構成した。次に、この電極板を負極端子を兼ねる有底円筒状のステンレス容器内に挿入し、AAサイズで

6

定格容量500mAhの電池を組み立てた。

【0027】この電池に、EC(エチレンカーボネート)、PC(プロピレンカーボネート)、DME(ジメトキシエタン)を体積比1:1:2で全量1リットルになるように調製した混合溶媒に支持塩として1モルのLiPF₆を溶解して得られる電解液を注液した。

(電池特性の測定) 電池特性の測定は、25℃の温度で、各20セルに対して、充放電測定装置を用いて、最大充電電流0.2CmAの電流値で、まず充電方向から電池電圧が4.1Vになるまで充電し10分間の休止の後、同一電流で2.75Vになるまで放電し、10分間の休止の後、以下同一条件で100サイクル充放電を繰り返し、充放電特性を測定した。

【0028】図1は実施例1〜3および比較例において作製した電極板を使用して構成した各20セルの電池の100サイクル時の平均的な放電曲線を、実施例1の放電容量を100%として示している。図1から明らかなように、実施例1〜3で作製した電極板を用いて構成した電池の放電曲線は、比較例で作製した電極板を用いて構成した電池の充放電特性と比較し、放電直後から電位の低下が小さく、すなわち、分極が小さく充放電容量も比較例の70%と比較し90%以上と大きな値を示した。

【0029】図2はサイクル毎の容量維持率を各々の初期容量の平均値を100%として、それに対する維持率で示している。実施例1〜3で作製した電極板を用いて構成した電池では、100サイクル経過しても容量維持率は85%以上であったのに対して、比較例で作製した電極板を用いて構成した電池では30サイクル経過した辺りから容量が減少しはじめ、100サイクル経過した時点では70%を下回る容量維持率となった。

【0030】

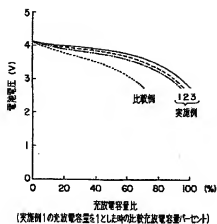
【発明の効果】以上説明した通り、本発明の非水電解液2次電池用電極板によれば、表面に粉末状の活物質および導電材ならびに結着剤を含んだ塗膜が形成された集電体より成り、前記結着剤が $10^{-7} \sim 10^{-1}$ (S/cm)の導電率を有するようにしたため、活物質の利用効率を高めて高い電池特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

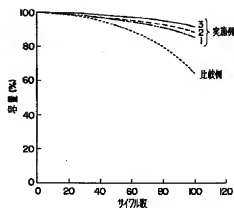
【図1】実施例1〜3および比較例で作製した電極板を用いて構成した電池の放電曲線をプロットしたグラフ。

【図2】実施例1〜3および比較例で作製した電極板を用いて構成した電池の容量維持率をプロットしたグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 土 屋 充
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 酒 井 茂
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 萬ヶ原 徹
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内